

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет

Кафедра хімії високомолекулярних сполук

Кваліфікаційна робота

Федуна Івана Олександровича

**«Синтез нових полімер-неорганічних композитів на основі похідних
хіноліну для вилучення іонів важких металів із стічних вод»**

на здобуття освітнього ступеня « Бакалавр»

спеціальність 102 «Хімія»

спеціалізація «Хімія високомолекулярних сполук»

галузь знань 10 «Природничі науки»

Науковий керівник:

д.х.н. проф. Савченко Ірина Олександрівна

Допустити до захисту:

завідувач кафедри, д.х.н., професор

Ірина САВЧЕНКО

“ ____ ” _____ 2023 р.

Київ – 2023

АНОТАЦІЯ

Федун І.О Синтез нових полімер-неорганічних композитів на основі похідних хіноліну для вилучення іонів важких металів із стічних вод – кваліфікаційна робота на здобуття освітнього ступеня бакалавра за спеціальністю 102 «Хімія» (спеціалізація «Хімія високомолекулярних сполук») – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, м.Київ, 2023.

Дипломна робота викладена на 43 сторінках, вона містить 19 рисунків, 8 схем, 10 таблиць, 5 додатків та 21 літературне посилання.

Дипломна робота присвячена синтезу та дослідженню адсорбційних властивостей синтезу нових полімерно-неорганічних композитів на основі полі-(8-гідроксихіноліну), похідних хіноліну - проп-1-ен-8-гідроксихіноліну, 8-метакрилоксихінолін-5-сульфокислоти, кополімеризації мономеру з метилметакрилатом для отримання полі-(8-метакрилоксихінолін-5-сульфокислота)-ко-(метилметакрилат) 1:3 для подальшого нанесення полімеру на поверхню силікагелю, вермикуліту, сапоніту та клиноптилоліту.

В роботі синтезовано 4 композити на основі синтезованого кополімеру (8-метакрилоксихінолін-5-сульфокислота)-ко-(метилметакрилат) 1:3, мінеральних глин та силікагелю.

Будову синтезованого мономеру та кополімеру підтверджено методом ^1H ЯМР- спектроскопії. Методом ІЧ-спектроскопії було підтверджено нанесення кополімеру на носії. Одержані полімер-неорганічні композити передано на подальші дослідження їх адсорбційної здатності.

Ключові слова: природні глини, силікагель, модифікація, адсорбція, йони токсичних металів

SUMMARY

Fedun I. O. Synthesis of new polymer-inorganic composites based on quinoline derivatives for the extraction of heavy metal ions from wastewater - Bachelor's Degree Qualification Thesis in Chemistry (Specialization: High-Molecular Compounds Chemistry) - Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, 2023.

This qualification thesis focuses on the synthesis of novel polymer-inorganic composites based on derivatives of quinoline for the removal of heavy metal ions from wastewater.

Diploma consists of 43 pages and includes 19 figures, 8 schemes, 10 tables, 4 additions and 21 references.

The diploma thesis is dedicated to the synthesis and investigation of adsorption properties of novel polymer-inorganic composites based on poly-(8-hydroxyquinoline). The studied derivatives include prop-1-ene-8-hydroxyquinoline, 8-methacryloxyquinoline-5-sulfonic acid, and copolymerization of the monomer with methyl methacrylate to obtain poly-(8-methacryloxyquinoline-5-sulfonic acid)-co-(methyl methacrylate) 1:3 for subsequent polymer coating on the surface of silica gel, clinoptylolite, vermiculite, and saponite.

The monomer and polymer synthesis was confirmed by ^1H NMR spectroscopy, while the deposition of the copolymer on substrates was verified using IR spectroscopy. Four composites were synthesized based on the copolymer poly-(8-methacryloxyquinoline-5-sulfonic acid)-co-(methyl methacrylate) 1:3, mineral clays, and silica gel. The obtained organo-inorganic composites were further subjected to investigations of their adsorption capacity.

Keywords: natural clays, silica gel, modification, adsorption, toxic metal ions

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	2
ВСТУП	3
ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	4
1.1 Негативний вплив токсичних металів	4
1.2. Використання природних глин для очищення води	5
1.3. Характеристики та класифікація носіїв, що використовуються в роботі	7
1.4 Адсорбційні властивості полімерів та композитів на основі глин	10
1.5 Вплив сульфогрупи в складі молекули полімеру на його сорбційні властивості	17
1.3. Висновки до розділу огляду літератури	19
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	20
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ	20
2.1 Синтези та вихідні речовини	20
2.1.1 Полі-(8-гідроксихінолін)	20
2.1.2 полі-(проп-1-ен-8-гідроксихінолін)	22
2.1.3 полі-(8-метакрилокси)хінолін-5-сульфо кислота)-ко-(метилметакрилат) 1:3	24
2.1.4 Одержання композитів	28
2.2 Методи дослідження	29
РОЗДІЛ 3. ОБГОВОРЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ	30
РОЗДІЛ 4. ВИСНОВКИ	39
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	40
ДОДАТКИ	43

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

Скорочена назва	Повна назва
8-HQ	8-гідроксихінолін
ndx	Налідиксова кислота
DPPF:DCM	[1,1'-дихлорбіс(дифенілфосфіно)фероцен]паладій(II), комплекс з дихлорметаном
MTBE	Метилтретбутиловий ефір
DMFA	Диметилформамід
THF	Тетрагідрофуран
FTIR	Фур'є-спектроскопія інфрачервоного випромінювання
LCMS	Рідинна хроматографія – мас спектрометрія
SEM	Скануючий електронний мікроскоп
PMR	Протонний магнітний резонанс
TEA	Триетиламін

ВСТУП

В останні десятиліття розвиток людства став нелінійним, а прискорюється щоразу, як відкривається нове вікно можливостей – завдяки технологіям. Це забезпечило як стабільність в житті людини, так і виникнення нових проблем, пов'язаних з цим. Антропогенний вплив на природу постійно зростає. Старі екосистеми, що існували мільйони років, руйнуються. Негативний вплив на біосферу збільшується щодня.

Однією з найбільших проблем сьогодення є доступ до питної чистої води. В країнах, що розвиваються, питна вода є одним з дорогоцінних ресурсів. Саме тому в пошуках недорогих і безпечних методів очистки води є актуальність. Мінеральні породи такі як сапоніт, вермикуліт, клиноптилоліт є натуральними адсорбентами, що можуть видаляти токсичні метали з води.

Дана робота присвячена модифікації природних мінеральних глин, а саме сапоніту, вермикуліту, клиноптилоліту і неорганічного носія силікагелю полімерами, синтезованими на основі широко розповсюдженого хелатуючого агента – 8-гідроксихіноліну, та вивченню адсорбційних властивостей полімер-неорганічних композитів на їх основі щодо йонів Cu(II), Pb(II), Fe(III).

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Негативний вплив токсичних металів

Розглянемо вплив найбільш розповсюджених важких металів на організм людини. Нас в цій роботі найбільше цікавлять іони Cu(II) Pb(II) Fe(III) Mn(II).

Таблиця 1 - Вплив іонів металів на організм

Забруднювачі	Основні джерела	Вплив на здоров'я людини	Допустима конц. (мг/л)
As	Пестициди, фунгіциди, металоплавильні заводи	Бронхіт, дерматити, отруєння	0.02
Cd	Зварювання, гальванічні покриття, пестициди, добрива	Ниркова дисфункція, захворювання легенів, рак легенів, дефекти кісток, пошкодження нирок, кістковий мозок	0.06
Pb	Фарби, пестициди, копчення, автомобільні викиди, видобуток, спалювання вугілля	Розумова відсталість у дітей, затримка розвитку, летальний результат дитячої енцефалопатії, хронічні ураження нервової системи, печінки, нирок	0.1
Mn	Зварювання, додавання палива, виробництво феромарганцю	Інгаляційне або контактне ураження центральної нервової системи	0.26
Hg	Пестициди, акумулятори, паперова промисловість	Тремор, гінгівіт, отруєння протоплазмою, ураження нервової системи, мимовільний аборт	0.01
Zn	Рафінадні заводи, виробництво латуні, покриття металу	Ураження нервової системи, дерматити	15
Cr	Шахтні, мінеральні джерела	Ураження нервової системи, дратівливість	0.05
Cu	Гірничодобувна промисловість, виробництво пестицидів, хімічна промисловість	Анемія, ураження печінки і нирок, подразнення шлунка	0.1

З джерела [1] ми бачимо – основний механізм потрапляння міді - це видобувна промисловість, пестициди, хімічна промисловість, тобто це все частина нашого повсякденного життя. Мідь викликає анемію, проблеми з травленням. Свинець потрапляє до нашого організму через викиди з транспорту, цигарки, спалювання вугілля, та через добрива. Викликає цей метал проблеми з розвитком, найбільше в дітей, дуже погано впливає на нервову і травні системи. Манган втручається в роботу організму через таку розповсюджену в сучасному світі процедуру як зварювання. Через паливо та використання феромангану. Викликає проблеми з нервовою системою.

Залізо (III) утворюється в організмі через окислювальні процеси. небезпечний цей іон організму через збій в кровообігу, що призводить до дезорганізації роботи всього організму.

1.2 Використання природних глин для очищення води

Вирішення, яке пропонується в цій роботі – це, як було заявлено раніше, використання композитів на основі природних мінеральних глин.

У роботі [2] представлено останні досягнення досліджень в напрямку адсорбції розповсюдженими матеріалами, зокрема представлені активоване вугілля, хітозан, цеоліти, глиняні мінерали рослинного походження та промислові відходи. У майбутньому ці типи адсорбентів будуть відігравати все більш важливу роль у очищенні води. Незважаючи на широке застосування активованого вугілля, він є дорогим. Крім того, для покращення його адсорбційної здатності необхідне складне використання додаткових засобів. Тому з економічних причин активоване вугілля не може широко використовуватися в цій галузі. У даному тексті згадується про застосування глин. Однак, важливим аспектом їх застосування є коефіцієнт розширення, який потрібно враховувати. Це пов'язано зі специфічними структурними особливостями глини та механізмами іонного обміну, які можуть призвести до виникнення напружень. Тому при використанні глин в очищені води необхідно ретельно вивчити цей аспект. Зважаючи на це, дослідження та

розвиток застосування глин у очистці води вимагають додаткової уваги до властивостей цих матеріалів, щоб забезпечити їх ефективне використання без негативних наслідків.

В науковій праці [3] розглядаються розробки з використання природних глин та композитів на їх основі як адсорбентів для очищення питної води та їх джерел. Описані властивості природних глин і їх здатність адсорбувати різноманітні забруднювачі, які присутні у питній воді. Описано властивості та модифікацію природних глин і їх здатність до видалення конкретного типу забруднювача. Виявлено, що адсорбційна ефективність природних та модифікованих глин у очищенні питної води, порівняно з наявними технологіями, матеріалами і методами, значно вища або на рівні. Встановлено, що природні глини та їх композити здатні видаляти забруднювачі від металів до розповсюджених забруднювачів забрудненої питної води. Результати останніх розробок з використання природних глин та їх модифікованих композитів показують великі можливості цих речовин до адсорбції і їх екологічну природу. Вони здатні видаляти органічні та неорганічні забруднювачі з питної води з високими коефіцієнтами видалення токсичних металів, і органічних речовин. Через своє природне походження і доступність, вони є недорогими, екологічно безпечними адсорбентами, які можуть бути використані для видалення різних забруднювачів з води та забезпечення чистої питної води для розвинутих країн та країн, що розвиваються.

Щодо досліджень цеолітів, представниками яких і є носії в нашій роботі, то про їх здатність до адсорбції добре висвітлено в дослідженні [4]. Цеоліти - це природні мінерали або матеріали, що можуть бути синтезовані з промислових відходів, і вони вирізняються своєю ефективністю в очистці води. Ефективність видалення цеолітів залежить від типу забруднювача і може досягати високих показників, таких як 96% для важких металів, 90%

для фосфорних сполук, 96% для барвників, 80% для азотистих сполук та 89% для інших органічних речовин (що не підпадають під вищеназвані класи). У цій роботі надається загальний огляд цеолітів, розглядаються останні дослідження з їх використання як адсорбентів для різних забруднювачів. Описуються основні характеристики різних систем адсорбції та висвітлюються особливості кожного процесу.

1.3 Характеристики та класифікація носіїв, що використовуються в роботі

1.3.1 Сапоніт

Сапоніт це алюмосилікат, загальна формула якого є $\text{Ca}_{0,25}(\text{Mg,Fe})_3((\text{Si,Al})_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Це досить розповсюджений мінерал, поклади якого є і в Україні. Його використовують як мінеральне добриво, консервант. В нього є і сорбційні здатності, як вказано в [5]

Таблиця 2 - Адсорбційні властивості сапоніту

Катіон	Адсорбція мінералом $\frac{\text{ммоль}}{\text{г}}$
Cu^{2+}	0.017
Fe^{3+}	0.014
Pb^{2+}	0.016
Mn^{2+}	0.015

Сапоніт може використовуватися як адсорбент після механічної обробки матеріалу [6]. Він показує непогані сорбційні властивості, та є недорогим матеріалом для видалення йонів деяких токсичних металів з води, зокрема Cu(II) .

1.3.2 Силікагель

Силікагель є одним з найбільш розповсюджених сорбентів у світі. Він дуже розповсюджений серед представників органічної хімії, але може використовуватися як сорбент для видалення йонів токсичних металів [7] [8].

Також силікагель хороший як носій тим, що може утворювати стійкі зв'язки на поверхні з речовиною, в нашому випадку активним полімером. Нижче у літературному огляді буде наведена схема такої взаємодії [9]

1.3.3 Клиноптилоліт

Клиноптилоліт - це алюмосилікат з групи цеолітів. Загальна формула мінералу - $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K})_{2-3}\text{A}_{13}(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Цеоліти використовують як добрива, адсорбенти для очищення води, масел. Доволі розповсюджений клас мінералів. Родовища є і в Україні. Адсорбція в клиноптилоліті відбувається за рахунок обміну йонів на поверхні [10]. Найкращий результат мінерал показує на Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II). Нижче представлений приклад експериментальних результатів ефективності видалення важких металів кліноптилолітом:

Таблиця 3 - Адсорбційні властивості клиноптилоліту

Метал	Зразок	Ефективність видалення (%)						
		1	5	10	25	50	75	100
Cr ⁶⁺	S1	61.2	68.46	70.2	67	70.8	70.6	71.8
	S2	78.2	79.24	80.18	69.94	77.76	74.91	79.98
	S3	80.8	75.76	79.68	74.53	74.54	76.29	78.2
Pb ²⁺	S1	61.1	77.28	47.94	32.36	25.6	17.85	41.23
	S2	100	100	99.32	98.36	94.66	90.18	86.03

	S₃	73	95.36	99.32	98.87	97.13	96.27	94.13
Co ⁺²	S₁	95.1	94.24	78.62	79.16	77.38	67.97	67.13
	S₂	94.2	96.3	84.35	84.32	82.86	85.19	78.92
	S₃	97.5	97	89.62	87.52	78.94	75.04	74.82

Нас цікавить в даній таблиці найбільше показник адсорбції йону Pb(II).

1.3.4 Вермикуліт

Як і раніше описані мінерали вермикуліт є алюмосилікатом. Загальна його формула – $Mg_{0,7}(Mg,Fe,Al)_6(Si,Al)_8O_{20}(OH)_4 * 8H_2O$. Схожий на клиноптилоліт механізмом взаємодії з йонами токсичних металів. Виявлено, що загальна ємність вермикуліту зменшується в такому порядку: Mn > Ni > Zn > Cd > Cu > Pb [11].

Таблиця 4 - Адсорбційні властивості вермикуліту

Метал	Загальна місткість	
	$\frac{мг}{г}$	$\frac{МЕКВ}{100 г}$
Cd ²⁺	37.71	67.09
Cu ²⁺	20.61	64.88
Mn ²⁺	26.78	97.48
Ni ²⁺	25.33	86.31

Pb^{2+}	64.10	61.87
Zn^{2+}	23.40	71.58

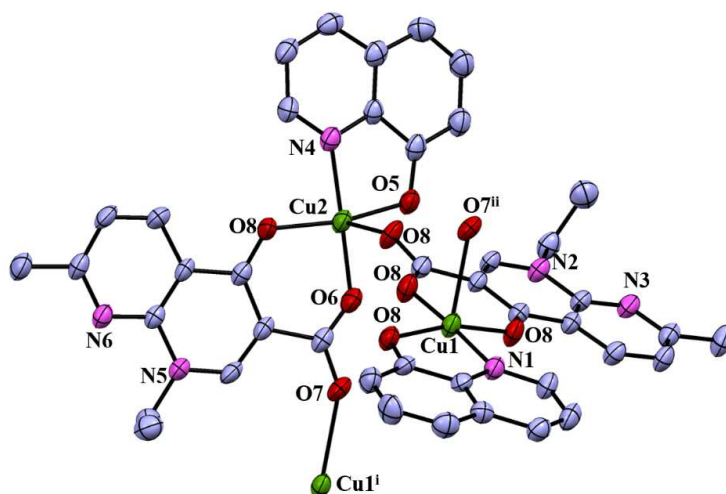
1.4 Адсорбційні властивості полімерів та композитів на основі глин

Відносно нещодавно науковцями почалося дослідження композитів адсорбент-полімер на основі 8-гідроксихіноліну.

Вже досить давно людям було відомо, що полімери можна використовувати як адсорбенти. Подальший розвиток науки довів цю тезу за допомогою вивчення і розуміння структури полімерної молекули. Полімери на основі хіноліну мають актуальність через поєднання полімерної сорбції, та хелатуючого ефекту. В поєднанні з глинами, тобто натуральними адсорбентами це можуть бути гарні перспективні композити для очистки води. Нижче наведена література на тему сорбційних можливостей полімерів на основі хіноліну, та їх застосування у композитах в складі сорбентів.

У роботі [12] описано синтез, структурну характеристику, фізичні/спектроскопічні дослідження нового координаційного полімеру міді(II), $[Cu(ndx)(8-HQ)]_n$, де $H(ndx)$ - налідиксова кислота, а $H(8-HQ)$ - 8-гідроксихінолін. Однокристална рентгенівська дифракція показує зигзагоподібний полімерний ланцюг, в якому сусідні атоми міді з'єднані за допомогою μ -карбоксилатного моста ndx .

Рисунок 1 - Схема комплексу полімеру на основі хіноліну з міддю



Ця структурна особливість відрізняється від раніше запропонованих моделей комплексів міді. У розчині сполука існує як нейтральний мономолекулярний комплекс. Основне що треба винести з цієї роботи – це механізм зв'язування полімеру з металом.

У [5] авторами синтезовано і досліджено полімер на основі 8-метакроїлоксихіноліну. Синтезований полімер модифікований матеріалом з адсорбційним потенціалом – сапонітом. Адсорбційні властивості досліджені на Cu(II) Pb(II) Mn(II) Fe(III). В статті показано, що адсорбційні властивості такого матеріалу як сапоніт покращуються при введенні в нього полі[8-метакроїлоксихіноліну]. В майже 4 рази покращилась сорбція Cu(II). На 30% - Pb (II).

Таблиця 5 - Адсорбційна здатність вихідного мінералу і синтезованого композиту на основі сапоніту

Адсорбційна здатність		
	оригінальний мінерал	Композитний
Катіон	$\frac{\text{ммоль}}{\text{г}}$	$\frac{\text{ммоль}}{\text{г}}$

Cu^{2+}	0.017	0.064
Fe^{3+}	0.014	0.025
Pb^{2+}	0.016	0.021
Mn^{2+}	0.015	0.015

Важливими є такі характеристики як питома поверхня, вона в композиті зменшилася в 21 раз в порівнянні з немодифікованим сапонітом, діаметр та об'єм пор зменшилися в 2.7, 7.7 раз відповідно.

Термогравіметричним методом та за допомогою DSC-MS було визначено вміст полімеру в композиті – 10.14wt%.

Також цей полімер використовувався і в [13]. Як сорбент використовували клиноптилоліт $\text{Na}[\text{AlSi}_5\text{O}_{12}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Як і в минулому випадку був застосований метод «*in-situ* полімеризації». Тобто полімеризація відбувалася вже на носії, в цьому випадку – клиноптилоліті. Було встановлено, що композит має набагато кращі показники адсорбції ніж немодифікований клиноптилоліт. А саме: адсорбція йонів Cu (II) зросла в 7.4 рази, Fe (III) в 1.4 рази, Pb (II) в 2.4 рази. На йони мангану композит впливу не має.

Таблиця 6 - Адсорбційна здатність вихідного мінералу і синтезованого композиту на основі клиноптилоліту

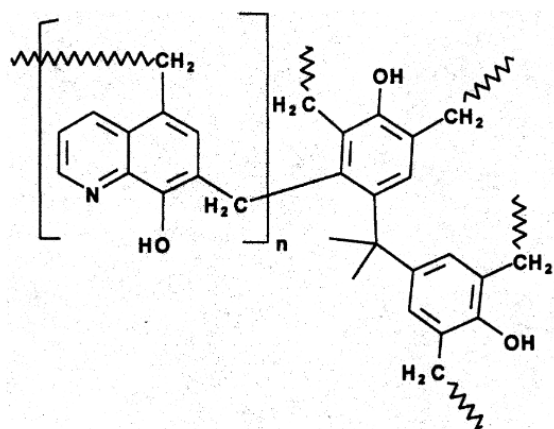
Катіонів	Сорбційна ємність, ммоль/г
----------	----------------------------

	Оригінальний клинноптилоліт	Полімерний композит
	0.009	0.067
Fe ³⁺	0.0076	0.011
Pb ²⁺	0.010	0.024

Питома поверхня композитного матеріалу знизилася в 5.7 рази, об'єм пор – в 1.5 рази, діаметр пор – в 2.2 рази порівняно з немодифікованою глиною. Термогравіметричним методом був досліджений склад композиту. Вміст полімеру в ньому – 2.12wt%

Полімер може зв'язувати і йони лантаноїдів. У [14] досліджено хелатуючу поведінку полі(8-гідроксихіноліну-5,7-діілметилену), зшитого різними кількостями бісфенолу-А, відносно деяких тризаміщених іонів лантаноїдів, таких як La(III), Ce(III), Nd(III), Sm(III) та Gd(III).

Рисунок 2 - Структурна формула полі(8-гідроксихіноліну-5,7-діілметилену)

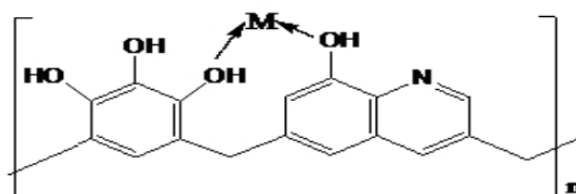


Вивчено вплив зшивання на хелатуючі характеристики цих смол. Оптимальну ємність поглинання металічних іонів було досягнуто шляхом введення 5-10% бісфенолу-А в полімерну матрицю. Для аналізу поверхневої

морфології полімерів використовували скануючий електронний мікроскоп. Виміряні значення водопоглинання показали, що гідрофільність зшитих полімерів зростає зі збільшенням ступеня зшивання. Зшитий полімер полі(8-гідроксихіноліну, 5,7-діїлметилену) з 10% вмістом бісфенолу-А показав найвищу ємність, що пояснюється утворенням великих пор на поверхні, що сприяють руху металевих іонів.

В науковій роботі [15] для синтезу хелатуючої іоннообмінної смоли була проведена поліконденсація 8-гідроксихіноліну з пірогалолом за використання формальдегіду при 120 °С у N,N-диметилформаміді (DMF) в присутності каталізатора - соляної кислоти. Смола була характеризована елементним аналізом та Фур'є-спектроскопією інфрачервоного випромінювання (FTIR). Морфологія синтезованої смоли була вивчена за допомогою оптичної фотографії та скануючого електронного мікроскопа (SEM). Вивчено фізико-хімічні властивості смоли. Виміряна ємність катіонного обміну, досліджено вплив рН та концентрації металевого іону на здатність до іонного обміну. Відношення реакції катіонного обміну та коефіцієнт розподілу в присутності винної кислоти при різних значеннях рН також досліджувалися. Отримана хелатуюча смола на основі пірогалолу та 8-гідроксихіноліну з використанням формальдегіду є корисним катіонним обмінником для двовалентних металевих іонів.

Рисунок 3 - Схема комплексоутворення іоннообмінної смоли на основі 8-гідроксихіноліну

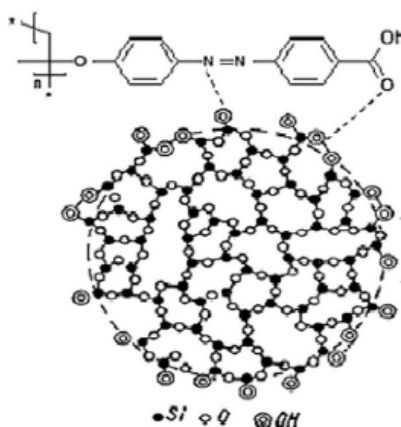


Зображення смоли, отримане за допомогою скануючого електронного мікроскопа, підтверджує аморфну структуру, що сприяє високому поглинанню металевих іонів. Синтезовану смолу можна використовувати для видалення токсичних важких металів з водних середовищ та промислових стічних вод, що містять іони Zn(II) та Pb(II).

Відійшовши від теми хінолінового полімеру, можна сказати що полімерні композити ще можна робити на основі будь якого полімеру, мономерна складова якого має хелатуючий ефект.

Наприклад, у [16] досліджено полімер азобензену. Полімер закріплюється на поверхні силікагелю за таким механізмом:

Рисунок 4 - Схема закріплення полімеру на поверхні силікагелю



Досліджена сорбція іонів Cu(II) Fe(III) Mn(II) Pb(II),

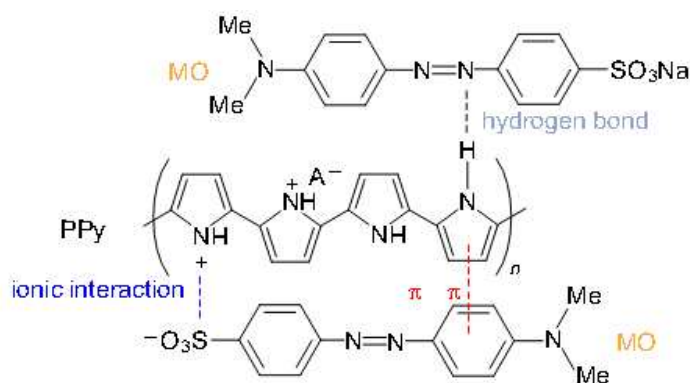
Таблиця 7 - Адсорбційна здатність полімерного композиту з азо-групою на основі силікагелю

Іон	Адсорбційна здатність			
	Силікагелю		Синтезованого композиту	
	ммоль/г	мг/г	ммоль/г	мг/г

Fe(III)	0.008	0.45	0.016	0.89
Pb(II)	0.002	0.41	0.0048	1.00
Cu(II)	0.006	0.38	0.012	0.76

Цікавою є робота [17]. В ній розглянуто сорбційні властивості полімерів з полікон'югованою ланцюжковою структурою, таких як поліанілін і поліпірол. Обговорено молекулярний механізм сорбції різних сполук, таких як важкі металеві іони, токсичні органічні сполуки та мікрошкідники, які є найнебезпечнішими та стійкими забруднювачами води.

Рисунок 5 - Механізм взаємодії сорбційно активних полімерів



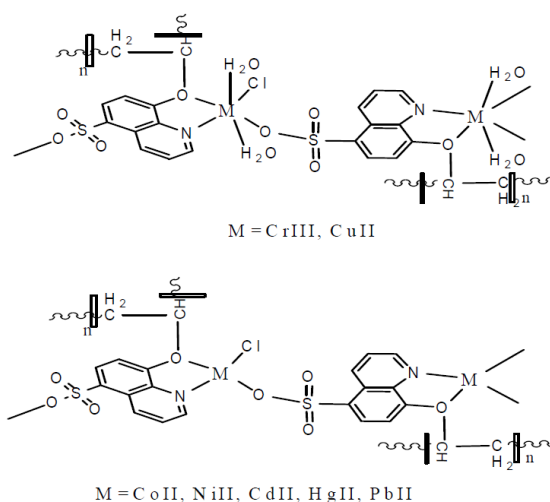
Вперше розглянуто використання таких сорбентів для очищення води від мікроорганізмів, включаючи бактерії та віруси. Порівнюються ефективність очищення води за допомогою цих сорбентів та характеристики використовуваних на даний момент сорбентів. Обговорюється застосовність поліаніліну і поліпіролу, а також композитів на їх основі, як високоефективних універсальних сорбентів для очищення води з урахуванням властивостей сорбента, таких як висока стійкість, відсутність розчинності, небезпечності та здатність до регенерації та повторного використання. Сорбційні властивості забезпечуються шляхом різних типів хімічних взаємодій: йонообміну, окисно-відновних, донор-акцепторних, кислотно-основних взаємодій, водневих зв'язків та взаємодій між р-електронами. Завдяки цьому, поліанілін і поліпірол здатні зв'язувати різні

типи забруднювачів і видаляти найнебезпечніші та стійкі забруднювачі, такі як важкі металеві іони, токсичні органічні сполуки, бактерії та віруси з водних середовищ.

1.5 Вплив сульфогрупи в складі молекули полімеру на його сорбційні властивості

Досить цікавим є розробка полімерів на основі гідроксихіноліну, але з сульфогрупою. Що в принципі при дослідженні цієї теми нас зацікавило – це те, що сульфогрупа в данному випадку працює так як і ОН-група, тобто може утворювати хелатний комплекс [18]:

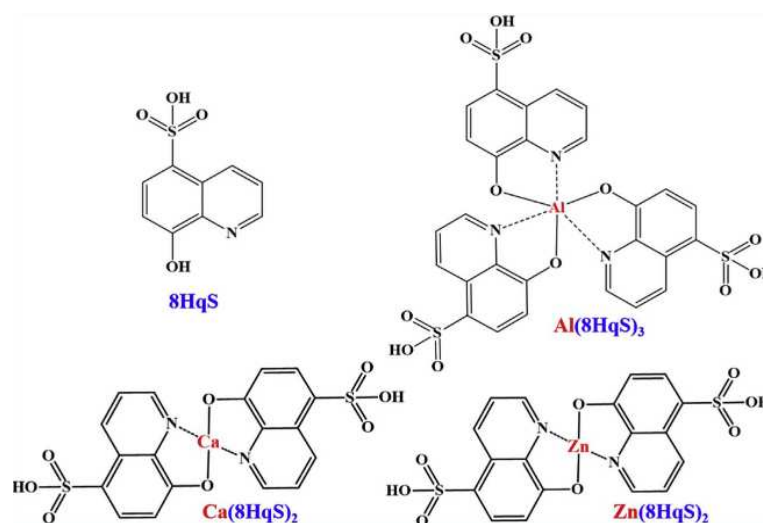
Рисунок 6 - Схема утворення комплексу полімером з сульфогрупою



Правильним рішенням для початку буде розповісти про використання мономерної сульфокислоти як комплексоутворювача.

На цю тему є стаття [19]. Дослідниками було отримано комплекси Al(III)-, Ca(II)- та Zn(II)-8-гідроксихінолін-5-сульфонової кислоти в магаїдіті.

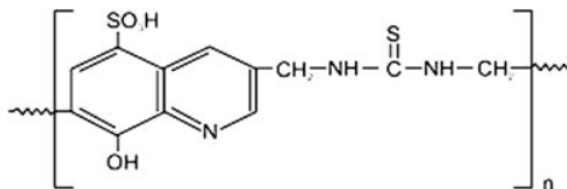
Рисунок 7 - Схема утворення комплексу з 8-гідроксихіноліном-5-сульфою



Для оцінки використовувалися методи, такі як рентгенівська дифракція, атомно-емісійна спектроскопія з індуктивно зв'язаною плазмою, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, енергодисперсійний аналіз рентгенівського випромінювання, термогравіметричний аналіз, скануючий електронний мікроскоп, фур'євська трансформаційна інфрачервона спектроскопія, ультрафіолетово-видима спектроскопія, фотолюмінесценція та рентгенівська фотоелектронна спектроскопія. Результати показали збільшення базальних проміжків композитів після введення хіноліну в магаїдіт. Деякі зміни в спектрах поглинання та люмінесценції свідчать про різні мікроструктури комплексів у проміжних просторах магаїтіту. Кількість хіноліну у комплексах залежить від координаційної здатності металевих іонів, і порядок координаційних здатностей для досліджених металів є $\text{Ca}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Al}^{3+}$. Результати також показали, що кількість металевих катіонів (Al^{3+} , Ca^{2+} та Zn^{2+}) у проміжному шарі магаїтіту достатня для формування комплексів метал-хінолін. Подібний потужний ефект дає нам можливість припустити про сильні сорбційні властивості композиту з полімером на основі 8-гідроксихінолін-5-сульфонової кислоти.

Розглянемо статтю [18]. Авторами був синтезований і досліджений такий полімер:

Рисунок 8 - Полімер на основі 8-гідроксихіноліну-5-сульфо кислоти та тіосечовини



Синтезований він був методом поліконденсації з приєднанням з гідрокси-5-сульфохіноліну, формальдегіду та тіосечовини з каталітичною кількістю соляної кислоти.

Були вивчені адсорбційні властивості щодо йонів Cu(II), Ni(II), Co(II), Pb(II) , та Fe(III). Найбільш селективним полімер виявився до йонів заліза. Що досить цікаво, бо в минулих описаних мною дослідженнях полімери та композити на їх основі досить слабо сорбували іони тривалентного заліза.

Висновки

Таким чином ця тема є дуже перспективною, та потребує подальшого розвитку. Необхідно підібрати функціональні групи у складі полімеру з гарними показниками утворення стійких комплексів з металами, визначити найкраще співвідношення полімер-носій та вибрати ефективний метод нанесення для створення композиту з найкращими показниками адсорбції.

РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

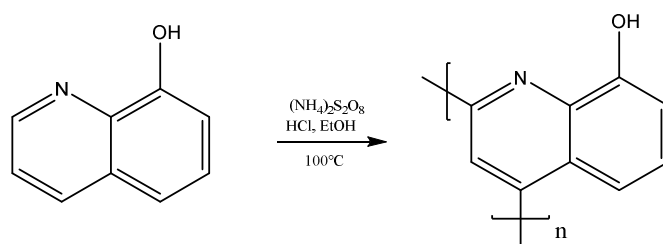
2.1 Синтези та вихідні речовини

Дослідження мали на меті синтезувати такі речовини як полі(8-гідроксихінолін), полі-(проп-1-ен-8-гідроксихінолін), полі-(8-метакрилоксихінолін-5-сульфо кислота)-ко-(метилметакрилат) 1:3.

2.1.1 Полі-(8-гідроксихінолін)

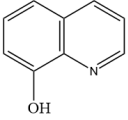
В першому випадку нами було прийняте рішення на основі праці [20] синтезувати полімер, та створити композит на його основі.

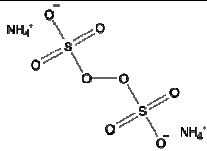
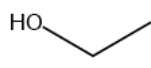
Схема 1 - Синтез полі-(8-гідроксихіноліну)



Для проведення експериментів були використані такі речовини як 8-гідроксихінолін, персульфат амонію, 0.1 М соляна кислота, 0.1 М сульфатна кислота, етанол.

Таблиця 8 - Вихідні сполуки для синтезу Полі-(8-гідроксихінолін)

Назва	Структура	Молекулярна маса, г/моль
8-гідроксихінолін		145

Персульфат амонію		288
Соляна кислота	HCl	36.5
Сульфатна кислота	H ₂ SO ₄	98
Етанол		41

Синтез полі-(8-гідроксихіноліну)

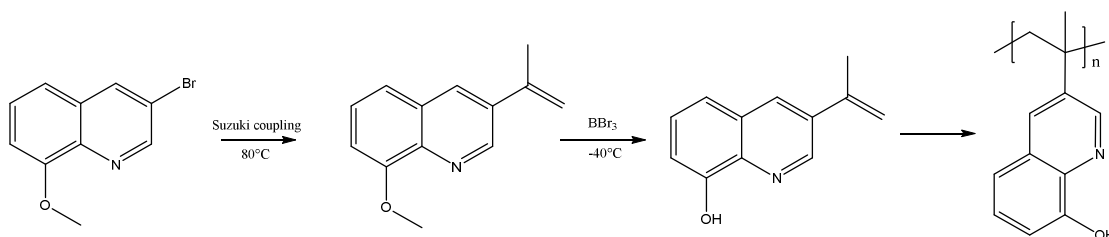
Було проведено 4 експерименти. Загальна схема цього процесу – полімеризація за допомогою хімічного окислювального полімеризаційного процесу в етанолі з використанням персульфату амонію, як окисника.

Процедура: розчинили 0,200 г гідроксихіноліну (1.38 ммоль) в 40 мл етанолу. Цей розчин було поміщено у тригорлу колбу, яка була обладнана дифлегматором та термометром, розчин ретельно перемішувалася протягом півгодини. Окисник було окремо отримано шляхом розчинення 0,314 г (1.38 ммоль 1 екв.) персульфату амонію в 65 мл 0,1 М HCl. Після нагрівання розчину мономеру до 40 градусів за Цельсієм, розчин окиснику додавався при капіванні протягом близько 40 хвилин. Реакційну суміш потім продовжували перемішувати протягом 10 годин при температурі кипіння. В результаті методом ЯМР було визначено відсутність перетворення хіноліну в полімеризовану форму. Були проведені такі ж процедури з заміною розчину HCl на H₂SO₄, та збільшенням концентрації соляної кислоти в два рази. Остання процедура була зі зміною порядку додавання реактиву в реакції – окисник додавався вже в кислий розчин мономеру. Результату це, на жаль, не дало.

2.1.2 полі-(проп-1-ен-8-гідроксихінолін)

Полімер мав бути синтезований за такою схемою:


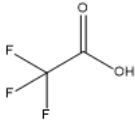
Схема 2 - Синтез полі-(проп-1-ен-8-гідроксихіноліну)



Для синтезу були використані такі реактиви: 3-бром-8-гідроксихінолін, Пінаколовий естер ізопропенілборонової кислоти, Карбонат калію, DPPF:DCM, трибромід бору, трифтороцтова кислота. З рочинників – діоксан, дихлорметан, гексан.

Таблиця 9 - Вихідні сполуки для синтезу проп-1-ен-8-гідроксихіноліну

Назва	Структура	Молекулярна маса, г/моль
3-бром-8-гідроксихінолін		238
Пінаколовий естер ізопропенілборонової кислоти		168
Карбонат калію	K_2CO_3	138
DPPF:DCM		816
Трибромід бору	BBr_3	250
Діоксан		88
Дихлорметан		85

Гексан		86
Трифтороцтова кислота		114

Синтез проп-1-ен-8-метоксихіноліну

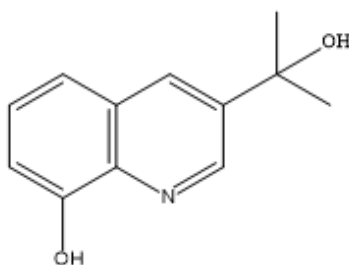
В 100мл банку додали 3.5г (0.0147 моль) 3-бром-8-гідроксихіноліну, 2.964г (0.01764 моль. 1.2 екв.) пінаколового естеру ізопропенілборонової кислоти, 5.080г (0.03675 моль. 2.5 екв) карбонату калію, 0.5г (0.0074 моль 0.05 екв) DPPF:DCM. Залили 50 мл суміші діоксан:вода 9:1. Пропустили через реакційну масу аргон. Щільно закрили банку, поставили в масляну баню при постійному перемішуванні на температуру 80 градусів за Цельсієм на 15 годин. Через 15 годин охолодили, дістали при перемішуванні пробу на LCMS (додаток 5). Мас-аналіз показав, що реакція пройшла, вихідної речовини не було. Далі реакційну масу перелили в круглодонну колбу і досуха упарили на роторному упарювачі. Суміш в колбі розчинили в гексані, що не розчинилося – відфільтрували. Гексан упарили на роторі. Добре посушили. Отримували жовтувату маслянисту речовину, 2.8 грами, в наступну стадію пустили без подальшої очистки.

Синтез проп-1-ен-8-гідроксихіноліну

2.8 грами (0.0147 моль) синтезованої раніше речовини в двогорлій колбі розчинили в 100мл дихлорметану, охолодили реакційну масу рідким азотом до -40 градусів за Целсієм, Прикапували 7мл VBBr_3 (0.0735 моль. 5 екв.) до нагрівання в кімнатну температуру. Зняли мас-спектр через годину після проведення реакції – реакція пройшла менше ніж на половину. Залишили на ніч. Зранку через мас-спектр проведення реакції було доведено. Реакційну масу було вилито на воду. Частина речовини перейшла в форму

смоли одразу, частина, як потім виявилось, приєднала гідрокси-групу по подвійному зв'язку. Після доведення рН до нейтрального за допомогою соди (NaHCO_3) випав осад. Був відфільтрований продукт, структурна формула якого наведена нижче.

Рисунок 9 - Будова отриманої речовини



Було прийняте рішення спробувати елімінувати гідрокси-групу.

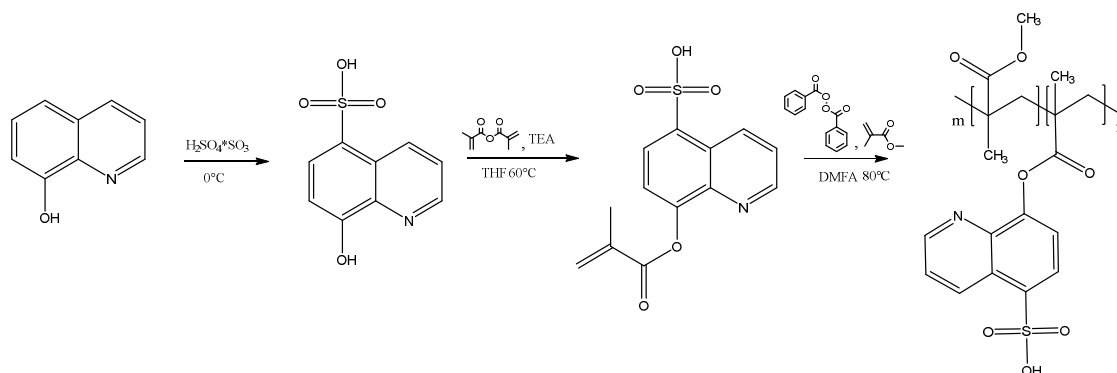
0.4 г (0.00197 моль) вихідної речовини в круглодонній 50-мл колбі розчинили в 10 мл дихлометану, додали 0.45мл (0.0059 ммоль. 3 екв) трифтороцтової кислоти, залишили при перемішуванні на ніч. Враці був знятий мас-спектр, який показав, що вихідної речовини немає. Натомість продукт осомлився, були димери, тримери даної речовини (додаток – 4).

Наразі ще ведеться робота по отриманню вищезазначеного мономеру.

2.1.3 полі-(8-метакрилоксихінолін-5-сульфо кислота)-ко- (метилметакрилат) 1:3

Кополімер мав бути синтезований за такою схемою:


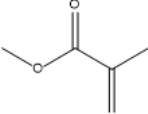
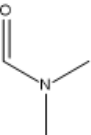
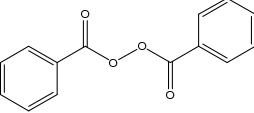

Схема 3 - Синтез полі-(8-метакрилоксихінолін-5-сульфо кислота)-ко-
(метилметакрилату) 1:3



Для синтезу використовувались такі реактиви: 8-гідроксихінолін, 60% олеум, Метакриловий ангідрид, Сульфатна кислота, Триетиламін, Дибензоїл пероксид, метилметакрилат. Як розчинники були використані ТГФ, ДМФА, ізопропіловий спирт і МТБЕ.

Таблиця 10 - Вихідні сполуки для синтезу полі-(8-метакрилоксихінолін-5-сульфо кислота)-ко-(метилметакрилату) 1:3

Назва	Структура	Молекулярна маса, г/моль
8-гідроксихінолін		145
60% олеум	$H_2SO_4 \cdot SO_3$	98
Метакриловий ангідрид		154
Сульфатна кислота	H_2SO_4	98
Триетиламін		101
Тетрагідрофуран		72

МТБЕ		88
Метилметакрилат		100
ДМФА		73
Дибензоїл пероксид		242
Ізопропіловий спирт		60

Синтез 8-гідроксихінолін-5-сульфокислоти

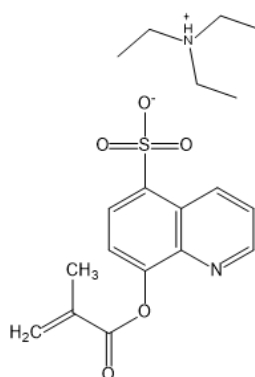
40 мл 60% олеуму в плоскодонній колбі при перемішуванні було охолоджено до 0 градусів за Целсієм. Поступово при гарному перемішуванні було додано 20г (0.1378 моль) 8-гідроксихіноліну. Температура не перевищувала 5 градусів за Цельсієм. Далі реакційна маса перемішувалася протягом двох годин. За допомогою LCMS було перевірено повну конверсію реакції. Далі реакційна маса виливалася на 500г льоду. Перемішувалося тefлоновою паличкою та фільтрувалося. Відфільтрована маса промивалася холодною водою, сушилася на вакуумному роторі при підключенні до мембранного насосу. Було отримано 25.3г (вихід 81.53%) сульфокислоти.

Синтез 8-метакрилоксихінолін-5-сульфокислоти

В круглодонну колбу при перемішуванні додали 23г (0.1 моль) 8-гідроксихінолін-5-сульфокислоти, суспендували в 250 мл ТГФ, додали 43 мл

(0.3 моль. 3 екв.) триетиламіну, до розчинення. Після розчинення додали 23.6г (0.15 моль. 1.5 екв) метакрилового ангідриду. Реакційну суміш протягом ночі гріли на масляній бані на 60 градусах за Цельсієм. Зранку суміш охолодили, поставили в морозильну камеру на 4 години. Закристалізовану речовину відфільтрували, промили холодним МТБЕ. Отримали чисту триетиламонієву сіль.

Рисунок 10 - Триетиламонієва сіль 8-метакрилоксихінолін-5-сульфоїкислоти



Далі 35г посушеної від органічних розчинників солі було розчинено в 70мл води. Розчин охолоджений до 0 градусів за Цельсієм. Сульфатною кислотою кислотність середовища була підвищена до 3-4. Впродовж 5 хвилин випав білий осад. Він був відфільтрований, промитий холодною водою. Посушений від води на масляному насосі. Після просушки було отримано 14.1г (вихід - 46.74%) речовини.

Синтез полі-(8-метакрилоксихінолін-5-сульфоїкислота)-ко- (метилметакрилат) 1:3

В круглодонну трьохгорлу колбу помістили 9.4г (0.0325 моль) 8-метакрилоксихінолін-5-сульфоїкислоти, 9.6г метилметакрилату (0.0961 моль. 3 екв.) додали 180мл ДМФА, і 190мг (10% маси мономерів) бензоїл

пероксиду. Через колбу був пропущений аргон. На температурі 80 градусів за Цельсієм при сильному перемішуванні реакційна суміш перемішувалася протягом 3х днів. Контролювалась конверсія за допомогою ЯМР. Після того, як в ЯМР не було видно змін, реакційна суміш без охолодження була вилита на 1 літр ізопропанолу. Висаджений осад був відфільтрований, промитий ізопропанолом та МТБЕ. Всього було отримано 12 грамів кополімеру (вихід – 63.15%).

2.1.4 Одержання композитів

Загальна процедура така: на 3 грами полімеру бралось 9.3 грамів композиту. 3 грами полі-(8-метакрилокси)хінолін-5-сульфокислота)-ко-(метилметакрилат)-1:3 розчиняли при температурі кипіння розчинника у метанолі, додавали в розчин перетертій в ступці неорганічний носій. Упарювали досуха на вакуумному роторі на 60 градусах за Цельсієм. Процедура була проведена 4 рази з силікагелем, сапонітом, клиноптилолітом, вермикулітом. Було отримано 4 композити.

2.2 Методи дослідження

Дослідження були проведені при використанні таких методів як ПМР, Рідинна хроматографія — мас-спектрометрія (LCMS) та ІЧ-спектроскопія.

Спектри ПМР були записані на спектрометрі Bruker 170 Avance 500 (500 МГц) та спектрометрі Varian Unity Plus 400 (400 МГц) Розчинники – ДМСО-d₆, CDCl₃. Внутрішній стандарт – TMS

Мас-спектри були записані на системі Agilent 1200 LC/MSD SL. Колона - Rapid Resolutionn HT Cartige 4.6x50mm, 1.8-Micron, Zorbх SB-C18. 254 nm – детектор. Розчинники – ацетонітрил, вода - мурашина кислота.

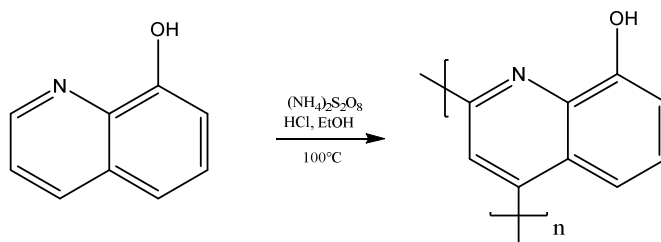
ІЧ-спектри реєстрували на ІЧ-спектрометрі “Spectrum BX” (Perkin Elmer, Німеччина) в області 500–4000 см⁻¹ у таблетках KBr.

РОЗДІЛ 3. ОБГОВОРЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ

Тема композитів по типу «полімер-неорганічний носій» вже достатньо довгий час вивчається на нашій кафедрі [5] [9], тому для дослідження був обраний об'єкт, основа якого – хінолін, вже використовувалась в розробці композитів, що показували гарний результат.

На початку досліджень була спроба синтезувати полі-(8-гідроксихінолін), з ціллю подальшого синтезу композиту на його основі.

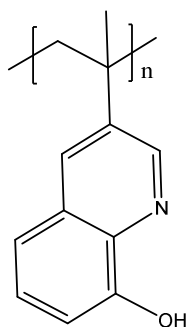
Схема 4 – синтез полі-(8-гідроксихіноліну)



Використовувались персульфат амонію, соляна та сульфатна кислоти. Як розчинники нами були використані вода та етанол. Як було зазначено, синтез не був вдалим. Наразі нами через перспективність цієї речовини проводиться пошук літератури на тему перетворення хіноліну в полімеризовану форму.

Після невдалої спроби синтезувати полі-(8-гідроксихінолін) було прийняте рішення розробити методику і одержати полі-(проп-1-ен-8-гідроксихінолін). Перспективним цей полімер є тим, що має відкриту гідрокси-групу, яка разом з нітрогеном хінолінового кільця має здатність до комплексоутворення з іонами металів і по суті є аналогом першого, вищезгаданого полімеру.

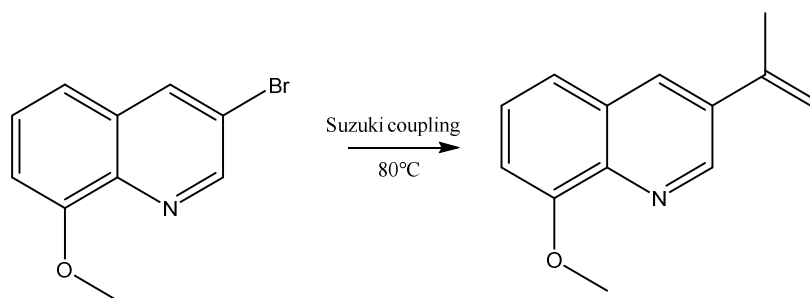
Рисунок 11 - полі-(проп-1-ен-8-гідроксихінолін)



Було вирішено синтезувати проп-1-ен-8-метакрилоксихінолін методом реакції Сузукі з 3-бром-8-метоксихіноліном, пінаколовим естером ізопропенілборонової кислоти і використанням карбонату калію як основи. В розділі 2.1.2 детально описана методика синтезу даної речовини.

Був отриманий проп-1-ен-8-метоксихінолін.

Схема 5 - Синтез проп-1-ен-8-метоксихіноліну



Структуру одержаної сполуки було підтверджено за даними ПМР-спектроскопії. (додаток 1)

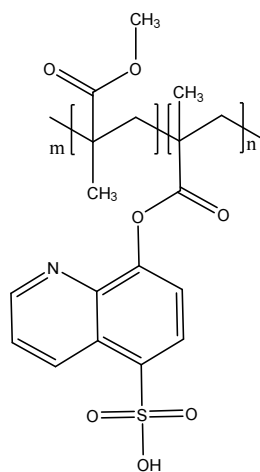
¹H - ЯМР (400МГц CDCl₃): δ 9.08 (t, $J = 1.8$ Hz, 1H), 8.06 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H), 7.44 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.40 – 7.34 (m, 1H), 7.01 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 5.58 (s, 1H), 5.31 – 5.21 (m, 1H), 4.08 (d, $J = 1.2$ Hz, 3H), 2.25 (d, $J = 1.6$ Hz, 3H).

Після отримання цієї речовини було дещо проблематичним зняття метокси-групи. По подвійному зв'язку приєднувалася вода, при елімінуванні речовина утворювала нерозчинну смолянисту масу, метод LCMS показав наявність димерів та тримерів. Наявний детектор в приладі може реєструвати речовини молекулярною масою до 1000, тому залишається невідомим склад

утвореного після синтезу продукту. Наразі, як і було написано раніше, ведеться робота по підбору методики на синтез цієї перспективної речовини.

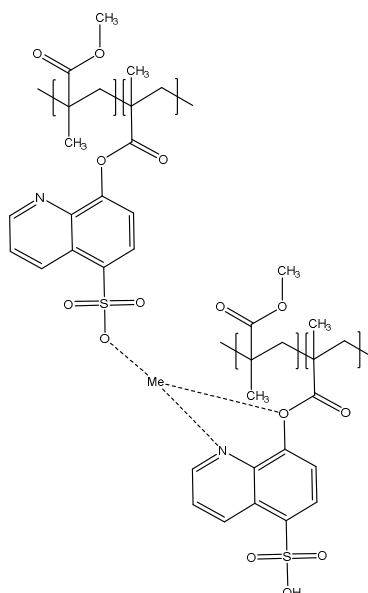
Паралельно з розробкою полі-(проп-1-ен-8-гідроксихіноліну) було вирішено модифікувати добре відомий хелатуючий агент сульфогрупою.

Рисунок 12 - полі-(8-метакрилоксихінолін-5-сульфо кислота)-ко-(метилметакрилат) 1:3



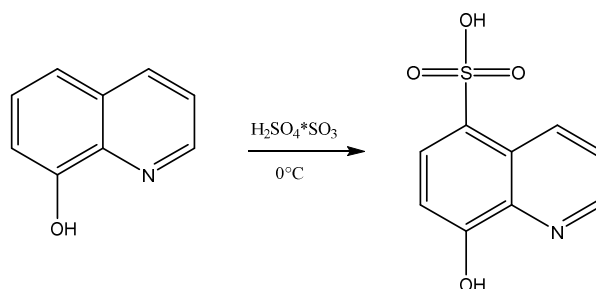
Сульфогрупа в нашому випадку мала відігравати роль заміщеного метакриловим фрагментом ОН. Як було наведено в літературному пошуку [18], [19], дана модифікація хіноліну позитивно впливає на сорбційні властивості композиту.

Рисунок 13 - Механізм комплексоутворення синтезованим кополімером



Нами було синтезовано 8-гідроксихінолін-5-сульфоїкислоту методом сульфування олеумом при температурі 0° за Цельсієм.

Схема 6 - Синтез 8-гідроксихіноліну-5-сульфоїкислоти

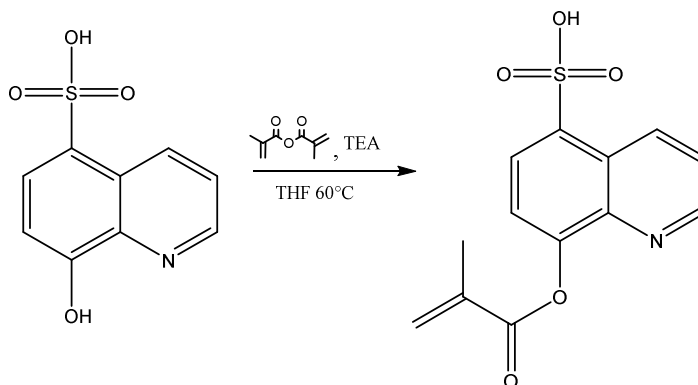


Структуру одержаної сполуки було підтверджено за даними ПМР-спектроскопії. (додаток 2)

^1H - ЯМР (400МГц DMSO-d₆): δ 12 (br s, 1H), 9.75 (ddd, $J = 209.2, 179.0, 8.7$ Hz, 1H), 9.07 (dd, $J = 5.1, 1.5$ Hz, 1H), 8.47 – 7.95 (m, 2H), 7.32 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H).

Наступним етапом синтезу було одержання 8-метакрилоксихіноліну-5-сульфоїкислоти реакцією ацилювання 8-гідроксихіноліну-5-сульфоїкислоти метакриловим ангідридом в присутності триетиламіну. Як розчинник був використаний ТГФ, реакція відбувалася при температурі 60° за Цельсієм.

Схема 6 - Синтез 8-метакрилоксихіноліну-5-сульфо кислоти

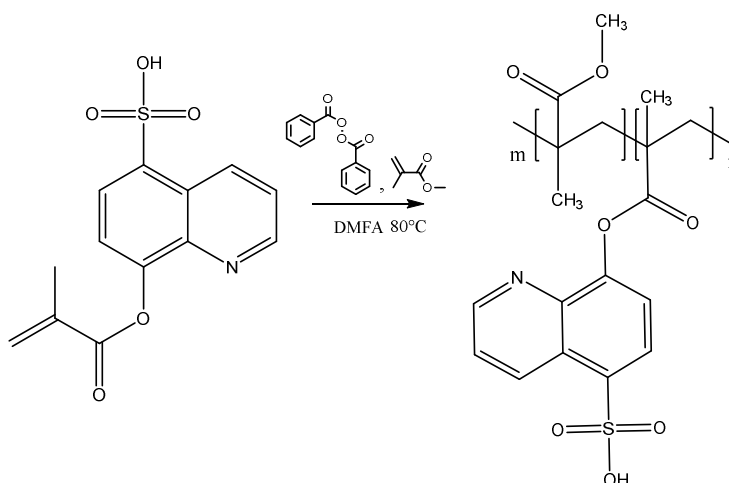


Структуру одержаної сполуки було підтверджено за даними ПМР-спектроскопії. (додаток 3).

¹H - ЯМР (400МГц DMSO-d₆): δ 9.43 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 9.00 (d, *J* = 4.3 Hz, 1H), 8.08 (dd, *J* = 7.8, 3.2 Hz, 1H), 7.81 (dd, *J* = 8.7, 4.4 Hz, 1H), 7.66 (dd, *J* = 8.0, 3.2 Hz, 1H), 6.42 (s, 1H), 6.00 (s, 1H), 2.09 (d, *J* = 10.5 Hz, 3H).

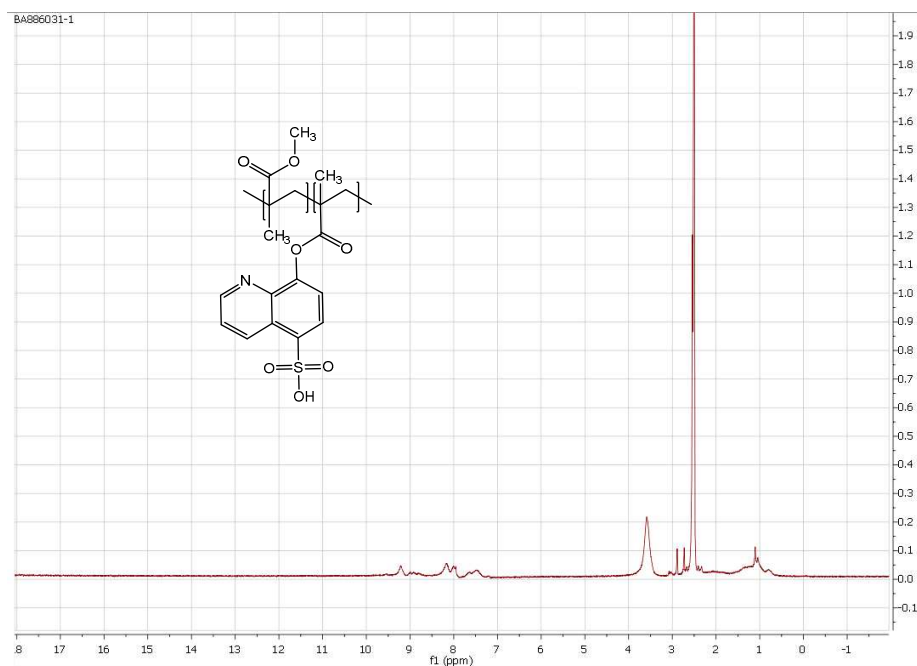
Далі була проведена кополімеризація 8-метакрилоксихіноліну-5-сульфо кислоти з метилметакрилатом в співвідношенні 1:3 і ініціатором - дибензоїл пероксидом. Реакція проводилася в ДМФА при температурі 80°C.

Схема 7 – Синтез полі-(8-метакрилоксихінолін-5-сульфо кислота)-ко-(метилметакрилат)-1:3



Після проведеної кополімеризації 8-метакрилоксихіноліну-5-сульфо кислоти був отриманий такий ПМР-спектр:

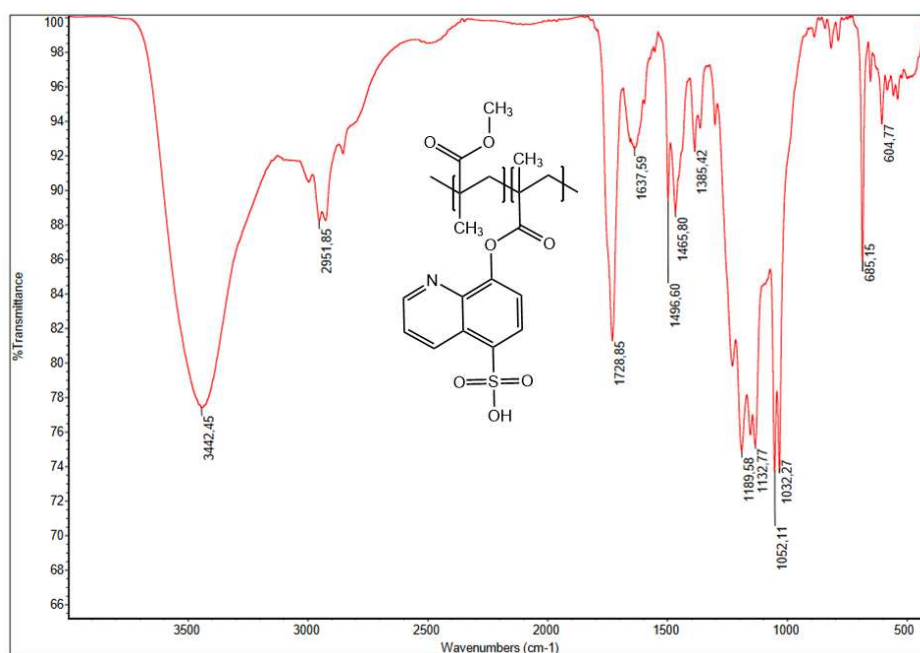
Рисунок 14 - ПМР-спектр отриманого кополімеру



На ньому помічені уширені сигнали протонів, притаманні полімерам, в зоні, де має бути хінолін (7-9.5 ppm). Також видно, що в знятому зразку є метакриловий полімерний фрагмент, а саме група CH_3 , в аліфатичній області (0.5-2 ppm). Залишків мономеру, які визначаються характерними сигналами протонів 6-6.5 ppm не помічено.

Був знятий ІЧ-спектр даного кополімеру.

Рисунок 15 - ІЧ-спектр отриманого кополімеру



Коливання в області $1500 - 1637 \text{ cm}^{-1}$ можуть відповідати валентним коливанням ($C = C$) та ($C = N$) ароматичної хінолінової системи.

Смугу поглинання на 1728 cm^{-1} можна розглядати як метакриловий залишок ($Ar - COO-R$).

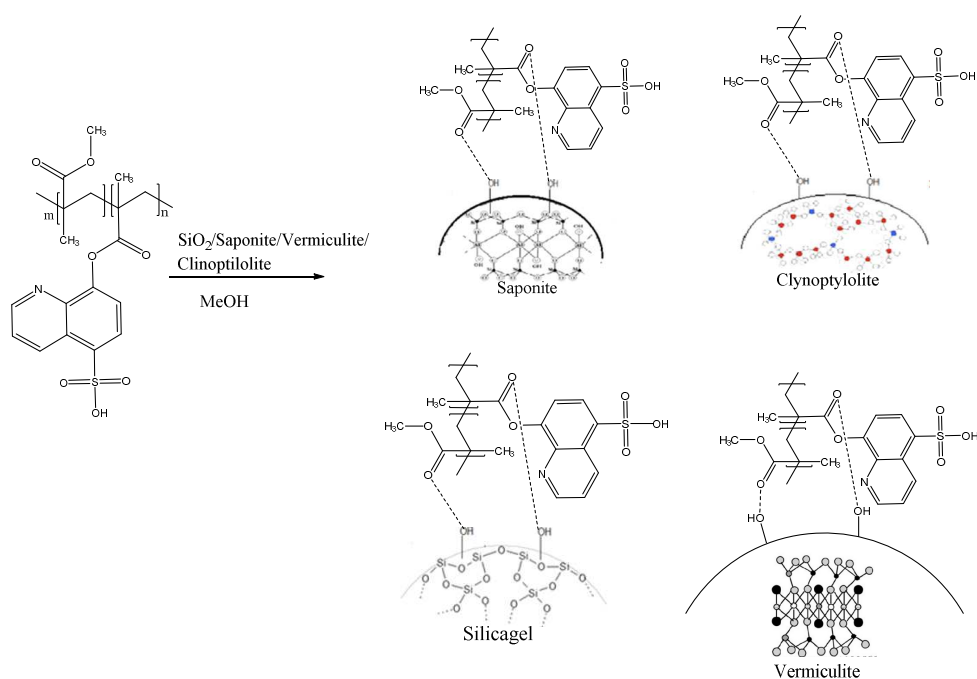
В області 1496 cm^{-1} помітні коливання ($C - C$) зв'язків в хіноліні.

Асиметричні коливання SO_2 – фрагменту спостерігаються як смуга поглинання на 1385 cm^{-1} . Симетричні – на 1189 cm^{-1}

Смугу поглинання на 1132 cm^{-1} варто розглядати як коливання ($S-OH$) [21].

Були отримані 4 полімер-неорганічні композити на основі силікагелю, сапоніту, клиноптилоліту, вермикуліту шляхом нанесення розчиненого кополімера на неорганічний носій, з подальшим випаровуванням розчинника. Наразі підтверджено утворення композиту шляхом аналізу ІЧ спектрів композитів і вихідних носіїв.

Схема 8 – Загальна схема утворення полімер-неорганічних композитів



Наразі підтверджено утворення композиту шляхом порівняльного аналізу ІЧ спектрів композитів і вихідних носіїв.

Нижче наведені такі спектри (рис. 16-19).

Рисунок 16 - Порівняльний ІЧ-спектр вихідного сапоніту і композиту на його основі

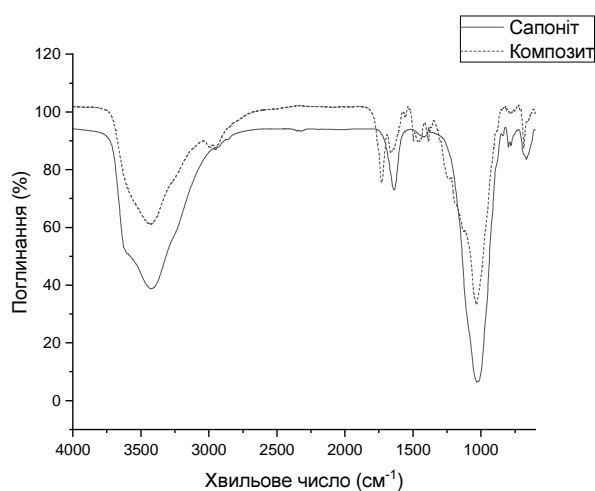


Рисунок 17 - Порівняльний ІЧ-спектр вихідного вермикуліту і композиту на його основі

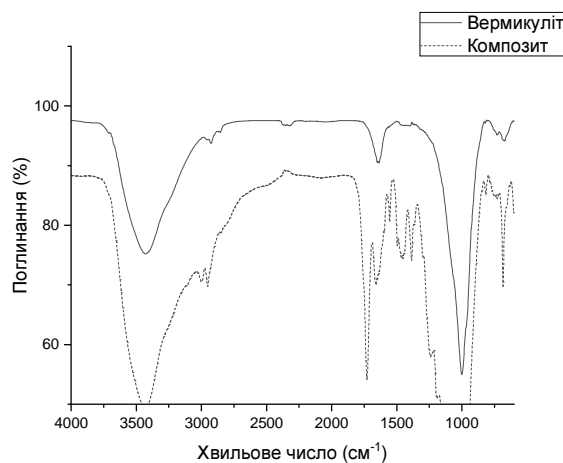


Рисунок 18 - Порівняльний ІЧ-спектр вихідного клиноптилоліту і композиту на його основі

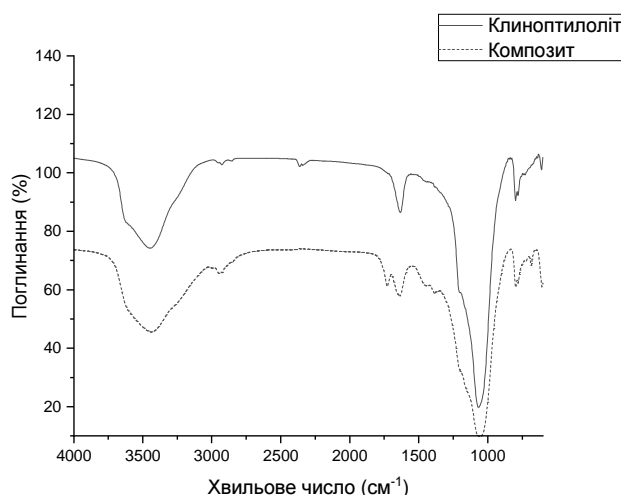
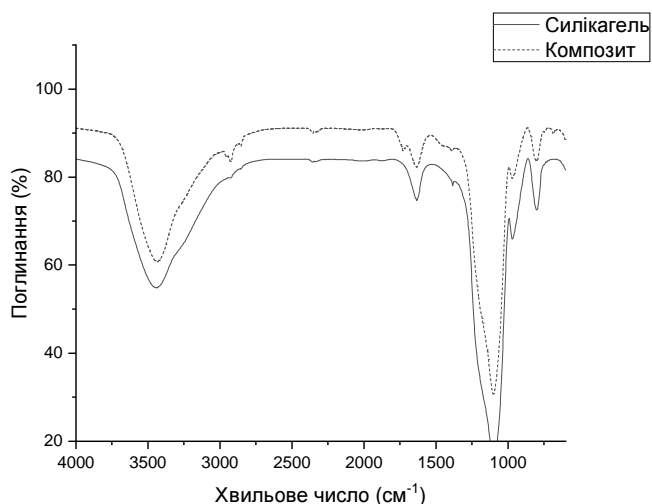


Рисунок 19 - Порівняльний ІЧ-спектр вихідного силікагелю і композиту на його основі



Як бачимо на наведених спектрах, кополімер закріпився на поверхні носіїв. В деяких випадках поглинання полімеру видно менше ніж в інших композитах, зокрема як в випадку з силікагелем (Рисунок 19) і клиноптилолітом (Рисунок 18). Можливо це пояснюється різною кількістю закріпленого кополімеру на носії, що буде встановлено наступними дослідженнями за допомогою термогравіметричного аналізу і різними механізмами закріплення на поверхні носіїв. Але в кожному випадку добре видно смугу поглинання на 1728 см^{-1} , що відповідає коливанню (Ar - COO-R). Це метакриловий фрагмент молекули.

РОЗДІЛ 4. ВИСНОВКИ

1. З метою одержання нових композитів на основі 8-гідроксихіноліну для очистки води від іонів важких металів було синтезовано такі речовини: проп-1-ен-8-метоксихінолін, 8-гідроксихінолін-5-сульфо кислота, 8-метакрилоксихінолін-5-сульфо кислота та кополімер полі-(8-метакрилоксихінолін-5-сульфо кислота)-ко-(метилметакрилат)-1:3.

2. Структура синтезованих речовин була доведена методом ПМР-спектроскопії. Структура кополімеру додатково була доведена методом ІЧ-спектроскопії.

3. Були синтезовані 4 полімер-неорганічні композити на основі кополімеру полі-(8-метакрилоксихінолін-5-сульфо кислота)-ко-(метилметакрилат)-1:3 і силікагелю, сапоніту, вермикуліту, клиноптилоліту. Підтверджено утворення композиту методом ІЧ-спектроскопії. Одержані полімер-неорганічні композити передано на подальші дослідження їх адсорбційної здатності.

Список літератури:

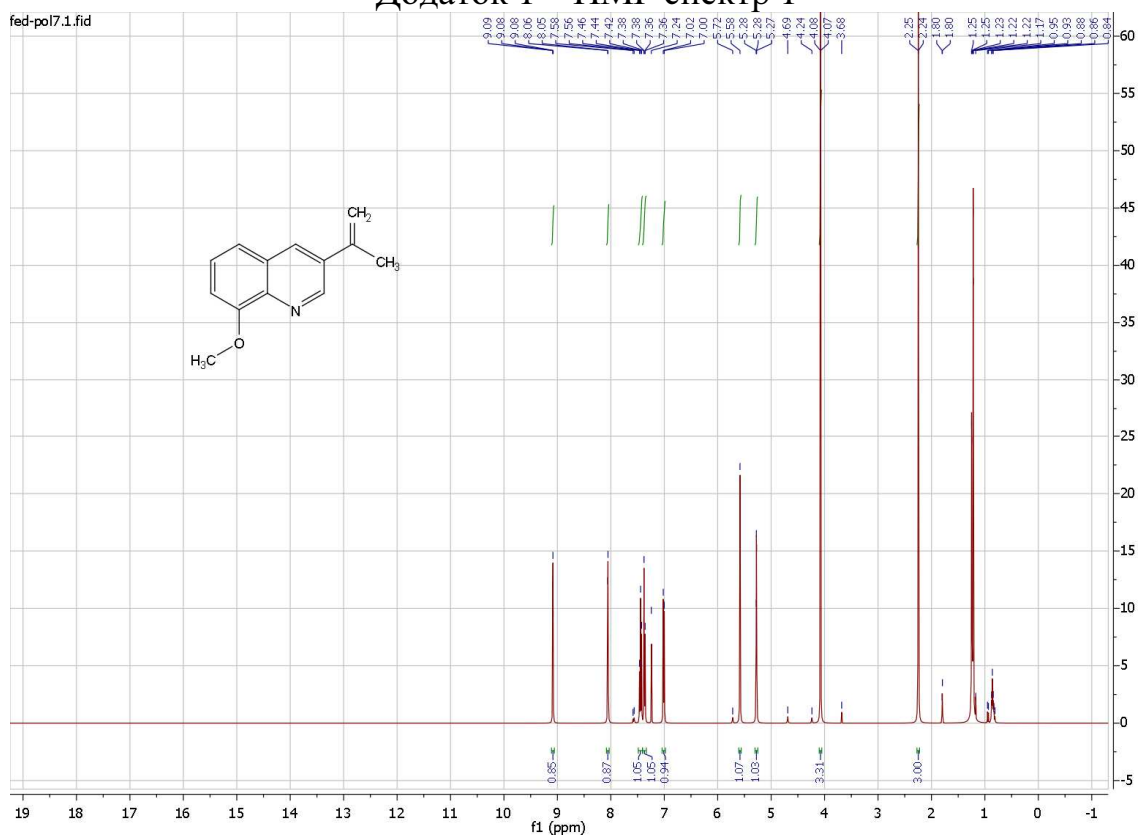
1. Fahimirad S., Hatami M. Heavy Metal-Mediated Changes in Growth and Phytochemicals of Edible and Medicinal Plants. *Medicinal Plants and Environmental Challenges*. Cham, 2017. P. 189–214. URL: https://doi.org/10.1007/978-3-319-68717-9_11 (date of access: 07.06.2023).
2. Yu C., Han X. Adsorbent Material Used In Water Treatment-A Review. *2015 2nd International Workshop on Materials Engineering and Computer Sciences*, Jinan, China, 10–11 October 2015. Paris, France, 2015. URL: <https://doi.org/10.2991/iwmecs-15.2015.55> (date of access: 07.06.2023).
3. Srinivasan R. Advances in Application of Natural Clay and Its Composites in Removal of Biological, Organic, and Inorganic Contaminants from Drinking Water. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2011. Vol. 2011. P. 1–17. URL: <https://doi.org/10.1155/2011/872531> (date of access: 07.06.2023).
4. de Magalhães L. F., da Silva G. R., Peres A. E. C. Zeolite Application in Wastewater Treatment. *Adsorption Science & Technology*. 2022. Vol. 2022. P. 1–26. URL: <https://doi.org/10.1155/2022/4544104> (date of access: 07.06.2023).
5. Adsorption properties of natural Ukrainian saponite clay with adsorbed poly [8-hydroxyquinoline methacrylate] to Pb(II), Cu(II) and Fe(III) ions / E. Yanovska et al. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2022. P. 1–11. URL: <https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2073038> (date of access: 07.06.2023).
6. Mechanochemically activated saponite as materials for Cu 2+ and Ni 2+ removal from aqueous solutions / L. Petra et al. *Applied Clay Science*. 2017. Vol. 143. P. 22–28. URL: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.03.012> (date of access: 07.06.2023).
7. Adsorption Properties of Functional Silicas Towards Some Toxic Metal Ions in Water Solutions / V. Tertykh et al. *NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security*. Dordrecht. P. 119–132. URL: https://doi.org/10.1007/978-1-4020-6805-8_11 (date of access: 07.06.2023).

8. Tran H. H., Roddick F. A., O'Donnell J. A. Comparison of chromatography and desiccant silica gels for the adsorption of metal ions–I. adsorption and kinetics. *Water Research*. 1999. Vol. 33, no. 13. P. 2992–3000. URL: [https://doi.org/10.1016/s0043-1354\(99\)00017-2](https://doi.org/10.1016/s0043-1354(99)00017-2) (date of access: 07.06.2023).
9. In situ immobilization on the silica gel surface and adsorption capacity of polymer-based azobenzene on toxic metal ions / I. Savchenko et al. *Applied Nanoscience*. 2018. Vol. 9, no. 5. P. 657–664. URL: <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0734-8> (date of access: 07.06.2023).
10. Orhan Y., Kocaoba S. Adsorption of Toxic Metals by Natural and Modified Clinoptilolite. *Annali di Chimica*. 2007. Vol. 97, no. 8. P. 781–790. URL: <https://doi.org/10.1002/adic.200790061> (date of access: 07.06.2023).
11. Adsorption of heavy metals on vermiculite: Influence of pH and organic ligands / M. Malandrino et al. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2006. Vol. 299, no. 2. P. 537–546. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.03.011> (date of access: 07.06.2023).
12. Novel copper(II) coordination polymer containing the drugs nalidixic acid and 8-hydroxyquinoline: Evaluation of the structural, magnetic, electronic, and antitumor properties / A. B. de Carvalho et al. *Polyhedron*. 2018. Vol. 156. P. 312–319. URL: <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.09.046> (date of access: 07.06.2023).
13. Synthesis of an organo-inorganic composite based on clinoptilolite (Ukraine) *in situ* modified by poly [8-oxyquinoline methacrylate] and its sorption properties with respect to toxic metal ions. *Functional Materials*. 2021. Vol. 28, no. 3. URL: <https://doi.org/10.15407/fm28.03.597> (date of access: 07.06.2023).
14. Chelation Properties of Poly(8–Hydroxyquinoline 5,7–diylmethylene) Crosslinked with Bisphenol–A Toward Lanthanum(III), Cerium(III), Neodimium(III), Samarium(III), and Gadolinium(III) Ions / K. A. K. EBRAHEEM et al. *Separation Science and Technology*. 2000. Vol. 35, no. 13. P. 2115–2125. URL: <https://doi.org/10.1081/ss-100102092> (date of access: 07.06.2023).

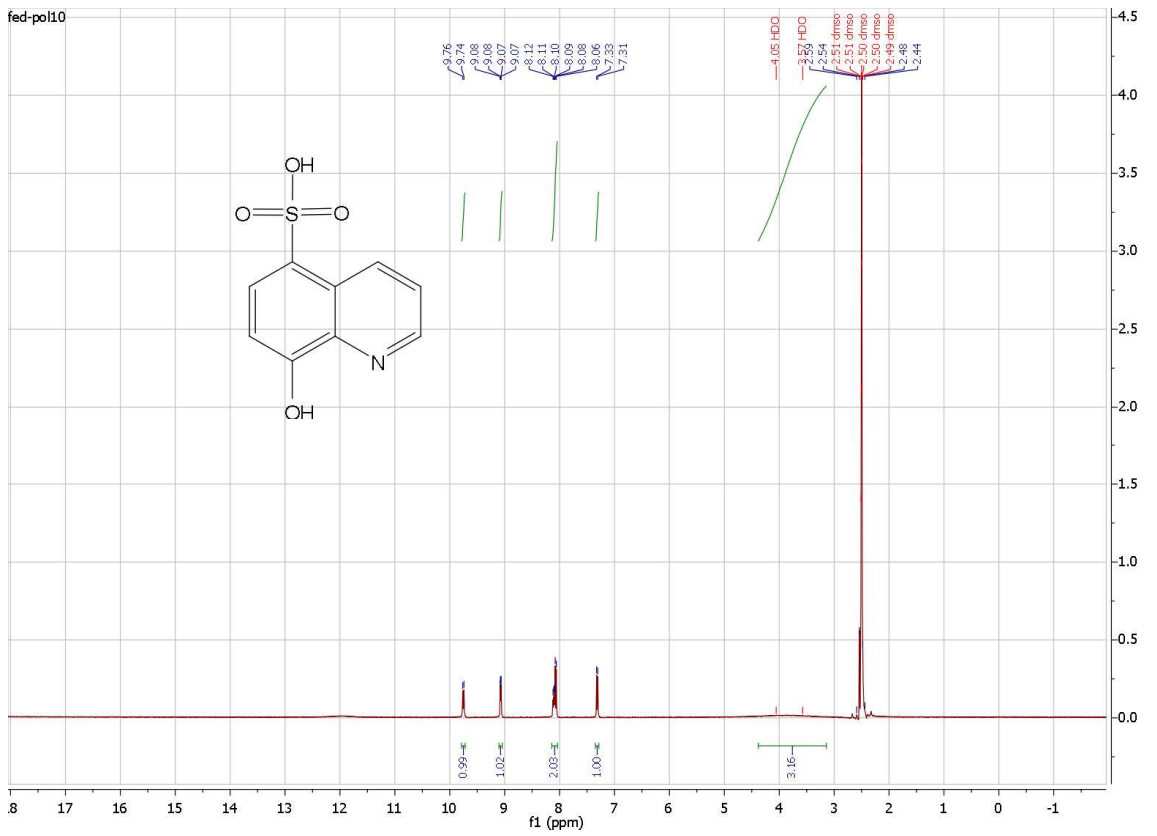
15. Gharbi S., Khiari J., Jamoussi B. Studies, Synthesis and Characterization of Chelation Ion-Exchange Properties of Copolymer Resin Derived from 8-Hydroxyquinoline-Formaldehyde-Pyrogallol. *American Chemical Science Journal*. 2014. Vol. 4, no. 6. P. 874–889. URL: <https://doi.org/10.9734/acsj/2014/10877> (date of access: 07.06.2023).
16. In situ immobilization on the silica gel surface and adsorption capacity of polymer-based azobenzene on toxic metal ions / I. Savchenko et al. *Applied Nanoscience*. 2018. Vol. 9, no. 5. P. 657–664. URL: <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0734-8> (date of access: 07.06.2023).
17. Sapurina I. Y., Shishov M. A., Ivanova V. T. Sorbents for water purification based on conjugated polymers. *Russian Chemical Reviews*. 2020. Vol. 89, no. 10. P. 1115–1131. URL: <https://doi.org/10.1070/rcr4955> (date of access: 07.06.2023).
18. A. Al-Jibouri M. N. Synthesis Characterization and Adsorption Study of New Resin PVC8-Hydroxyquinoline -5-Sulfonic Acid with Toxic Metals. *Science Journal of Chemistry*. 2013. Vol. 1, no. 4. P. 38. URL: <https://doi.org/10.11648/j.sjc.20130104.11> (date of access: 07.06.2023).
19. Intercalation and in situ formation of coordination compounds with ligand 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid in the interlayer space of layered silicate magadiite by solid-solid reactions / Y. Zhang et al. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2018. Vol. 266. P. 14–23. URL: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.02.038> (date of access: 07.06.2023).
20. Doğan F., Kaya İ., Temizkan K. Chemical Oxidative Synthesis and Characterization of Poly(8-hydroxyquinoline) Particles. *Journal of Macromolecular Science, Part A*. 2014. Vol. 51, no. 12. P. 948–961. URL: <https://doi.org/10.1080/10601325.2014.967081> (date of access: 08.06.2023).
21. FT-IR, FT-Raman and SERS spectra of pyridine-3-sulfonic acid / C. Y. Panicker et al. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2006. Vol. 64, no. 3. P. 744–747. URL: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.06.048> (date of access: 09.06.2023).

ДОДАТКИ

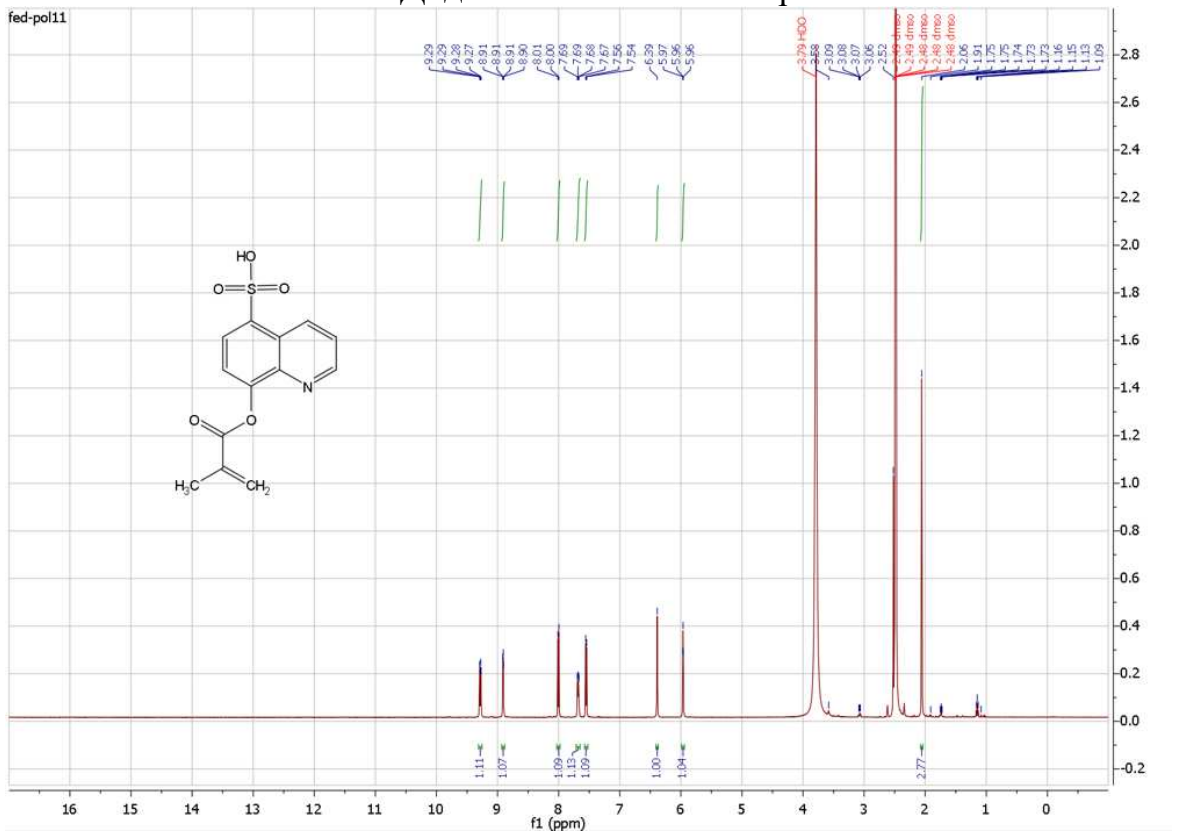
Додаток 1 – ПМР спектр 1



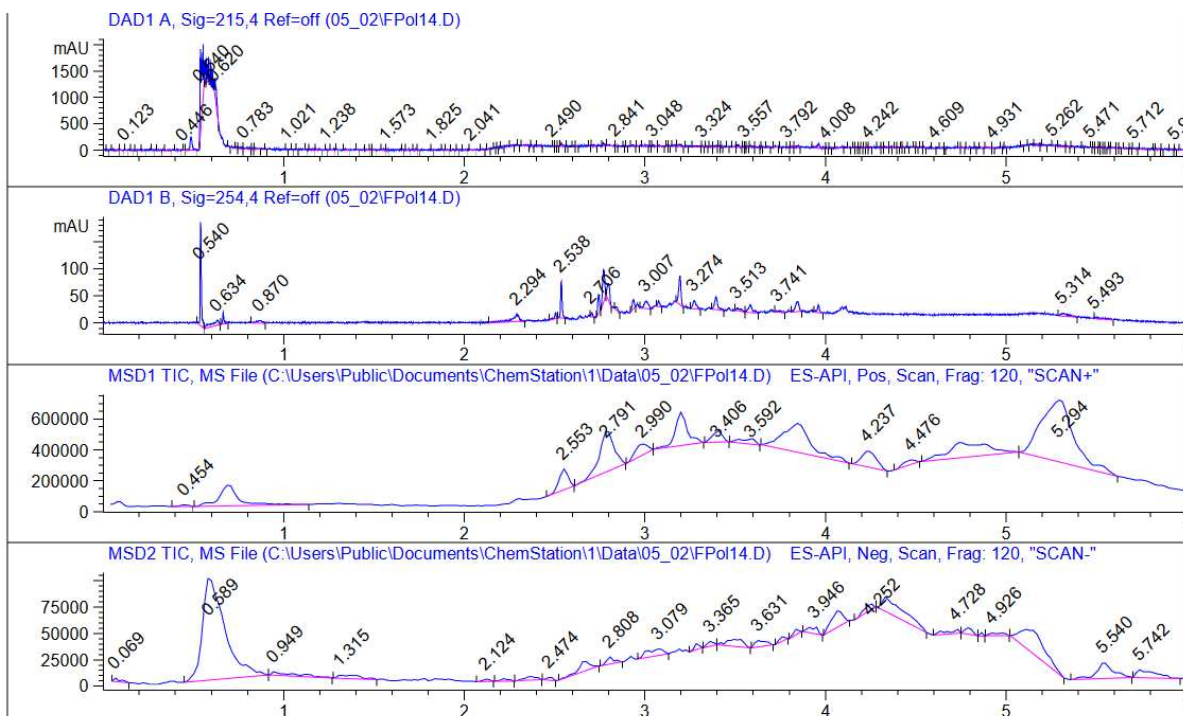
Додаток 2 – ПМР-спектр 2



Додаток 3 – ПМР-спектр 3



Додаток – 4 мас-спектр 1



Додаток – 5 мас-спектр 2

